

53
P-79

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. И. ЛЕНИНА

На правах рукописи

Л. А. РОТТ

ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКИХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Минск, 1955 год

Исследование поведения веществ при высоких и сверхвысоких давлениях представляет большой практический и научный интерес. Развитие ряда отраслей промышленности, как, например, энергетики, химической, нефтяной, в большой степени зависит от уровня знаний в этой области. В этих знаниях нуждаются такие науки, как геология и минералогия.

Исследования газовых систем при высоких и сверхвысоких давлениях вызваны насущными промышленными и научными запросами. Эти исследования прочно стали предметом физики, химической физики и физической химии.

117-ар.
Широкое использование гомогенных и гетерогенных однокомпонентных и многокомпонентных систем под высоким давлением определяет необходимость всестороннего исследования их термодинамических свойств. За последние годы накоплен значительный экспериментальный материал по термодинамическим свойствам, главным образом, однокомпонентных и двойных систем. При этом были обнаружены такие качественные и количественные закономерности, которые отнюдь не являются простой экстраполяцией известных свойств систем из области низких давлений в область высоких и сверхвысоких давлений.

В целом ряде случаев удалось методами термодинамики дать качественное и количественное объяснение происходящим явлениям, вызванным ростом давления. Вместе с тем, использование до сих пор одних лишь методов термодинамики значительно ограничивает круг вопросов, поддающихся рассмотрению. Теория газовых систем больших плотностей требует последовательного проведения исследования методами статистической термодинамики.

Этой задаче и посвящена настоящая диссертация, в которой рассматриваются газовые системы в равновесном состоянии.

Современные экспериментальные возможности позволяют исследовать газовые системы под давлением до 20 тысяч атмосфер. Плотность сжатого газа становится настолько большой,

что ряд авторов не без известных оснований отождествляет его с жидкостью. Поэтому естественным и кажутся возможности исследования термодинамических свойств сжатого газа методами, оправдавшими себя в той или иной степени при исследовании конденсированных систем.

Одна из таких возможностей связана с теорией «свободного объема» (теорией ячеек). Метод ячеек предполагает, что в конденсированной системе, к которой можно отнести по плотности упаковки молекул и сжатый газ, каждая молекула настолько плотно окружена своими соседями, что ее перемещения ограничены областью пространства (ячейкой) возле узла некоторой виртуальной решетки с полным числом узлов, равным числу молекул рассматриваемой системы.

В последние годы был предпринят ряд попыток обобщить теорию «свободного объема» в целях сближения ее результатов с опытными данными. Обобщенная теория «свободного объема» предполагает уменьшение координационного числа, как особенность жидкого состояния. Новые результаты достигнуты главным образом ценой введения иной, более сложной, но в принципе опять-таки решетчатой модели конденсированной системы. Это позволило охватить при вычислении интеграла состояний более широкие области фазового пространства. Но и в рамках обобщенной теории не удастся объяснить добавочную энтропию жидкости по сравнению с твердым телом.

Однако главным недостатком теории следует считать тот известный произвол, который лежит в основе выбора той или иной ячейечной модели. Тем самым уже заранее предопределяется невозможность указать дальнейшие пути к более точному вычислению фазового интеграла. Рамки теории ячеек являются в известной мере произвольно ограниченными. Более точная теория, безусловно, не должна ограничивать рассмотрение и других возможных состояний системы, имеющих значение для определения общего статистического веса. При этом теория не должна быть связана с введением новой, более «усовершенствованной» модели системы.

Иным путем развивается теория жидкого состояния, основанная на изучении радиальной функции распределения молекул. Принципиальные трудности, с которыми встречается эта теория, связаны с так называемым «суперпозиционным приближением», не вытекающим из основных статистических положений теории. Замена тройных функций распределения, в целях упрощения исходных уравнений, произведением трех

двойных функций распределения является еще недостаточно проверенным допущением, особенно если иметь в виду систему, находящуюся под высоким давлением.

Идеи частичных функций могут оказаться плодотворными и в соединении с теорией «свободного объема» в деле преодоления основных затруднений последней. Это может иметь особенно важное значение в теории газовых систем больших плотностей, где преобладающий характер имеют силы отталкивания.

Рассмотрение поведения реального газа при низких и высоких давлениях выявляет существенное различие в пространственном описании распределения молекул в первом и во втором случаях. Как следует, например, из системы уравнений Н. Н. Боголюбова, для случая низких давлений двойная функция распределения определяется в первом приближении законом взаимодействия избранных двух частиц. Действие остального коллектива в первом приближении не учитывается. Иное положение при высоких давлениях. Здесь уже в первом приближении нельзя пренебречь действием коллектива или, по крайней мере, влиянием окружающих частиц.

Аналогично методу Н. Н. Боголюбова, рассматривающему последовательность частичных функций распределения

$$F_s(q_1, \dots, q_s) = V^s \int \dots \int_V D_N(q_1, \dots, q_N) dq_{s+1} \dots dq_N \quad s = 1, 2, \dots \quad (1)$$

(D_N — функция распределения Гиббса, V — объем системы), в теории газовых систем больших плотностей оправдано рассмотрение также последовательности частичных функций, но в отличие от (1), учитывающих условное распределение молекул. Тогда вычисление фазового интеграла и в области высоких давлений может быть сведено к вычислению последовательности частичных функций.

В диссертации для описания отдельных состояний системы вводится последовательность функций распределения

$$\begin{aligned} & F_{sk}(q^1, \dots, q^s) \\ & s = 0, 1, 2, \dots, n \quad n \ll N \\ & k = 1, 2, \dots, n \quad s \leq k \end{aligned}$$

Предположим, что весь объем гомогенной однокомпонентной системы разделен на N равных ячеек (N — число молекул системы). Тогда $F_{sk}(q^1, \dots, q^s) dq^1 \dots dq^s$ определяет вероятность того, что положения произвольной группы s мо-

лекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах dq^1, \dots, dq^s около точек q^1, \dots, q^s , находящихся, в свою очередь, в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N-s$ молекул распределены таким образом, при котором в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц¹.

Так, например, $F_{11}(q)$ выражает такое состояние системы, когда в каждой ячейке находится по одной молекуле.

В реферируемой работе наряду с функцией F_{11} рассматриваются и последующие функции распределения. Этим самым на распределение молекул, в отличие от теории «свободного объема», не накладывается никаких ограничений, что позволяет получить более точное значение фазового интеграла.

Для одинарной и двойной функций распределения определяющие уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{11}'(q, q') dq' = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{22}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1, q^2) + \\ & + \frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}''(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ & + \frac{v-v_0}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} \overline{F''_{22}}(q^1, q^2, q^3) dq^3 = 0 \quad (3) \end{aligned}$$

v_1 — молекулярный объем; $\phi(|q^1 - q^2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух молекул;

$F_{sk}(p)(q^1, \dots, q^{s+p}) dq^1 \dots dq^{s+p}$ означает вероятность того, что в произвольном молекулярном объеме v , за исключением v_1 , в котором около координат q^1, \dots, q^p находятся p произвольных частиц, будет s молекул около координат q^{p+1}, \dots, q^{p+s} , а распределение остальных частиц учитывается так же, как и функцией $F_{sk}(q^p, \dots, q^{p+s})$;

v_0 — некоторый „минимальный“ молекулярный объем, $\overline{F''_{22}}$ —

1). q^1, \dots, q^s означают координаты произвольных молекул;
 q_1, \dots, q_s координаты фиксированных молекул.

усредненное по объему $v - v_0$ значение функции F''_{22} (При высоких давлениях $v \rightarrow v_0$.)

Объемом $v - v_0$ можно воспользоваться как малым параметром в разложении искомых функций распределения:

$$F_{sk} = F_{sk}^{(0)} + (v - v_0) F_{sk}^{(1)} + (v - v_0)^2 F_{sk}^{(2)} + \dots \quad (4)$$

Для сжатых газов при высоких и сверхвысоких давлениях плотность упаковки молекул такова, что приведенный объем $\tau = \frac{v}{v^*}$ ($v^* \sim \rho_m^{-1}$, ρ_m — расстояние между двумя молекулами, соответствующее нулевому значению их потенциальной энергии взаимодействия $\phi([q])$) меньше единицы.

Решение уравнения (2) может служить статистическим обоснованием теории «свободного объема», так как последняя рассматривает лишь такие состояния систем, которым отвечает одинарная функция распределения F_{11} (Иным путем статистическое обоснование теории «свободного объема» было дано Кирквудом).

Знание последующих функций распределения позволяет уточнить результаты теории «свободного объема» без привлечения новых модельных представлений. Этим самым преодолевается основной недостаток теории ячеек.

Для сверхвысоких давлений, когда можно ограничиться одинарной функцией распределения, получено уравнение состояния сжатого газа (в работе используется потенциал $\exp -6$).

$$\ln \frac{P - \Theta/v}{c_1} = c_2 \frac{\rho_m - \rho}{\Theta} \quad (5)$$

$$\rho < \rho_m; \quad \rho \sim v^{-1/3}; \quad \Theta = kT; \quad c_1, c_2 = \text{const}$$

Логарифмическая зависимость между давлением и объемом при постоянной температуре была эмпирически найдена Тэтом и проверена затем для ряда жидкостей и сжатых газов. Однако уравнение Тэта не является полным уравнением состояния вследствие отсутствия в нем явной зависимости от температуры. Сравнение полученного уравнения (5) с опытными данными в широком интервале давлений (проверено в интервале давлений 3000—7000 атм.) показало наличие почти строгой линейной зависимости $\rho_m - \rho$ от температуры при постоянном давлении.

Развитые в диссертации статистические методы распространены на многокомпонентные системы, в частности, двойные газовые системы.

Для двойной системы весь объем V разделен на $N = n_a + n_b$ неравных ячеек v_a и v_b ($n_a v_a + n_b v_b = V$, n_a и n_b — числа молекул разного сорта). Так, например, функции распределения $F_{1a_1}(q^{1a})$ соответствует такое состояние системы, когда в избранном объеме v_{1a} около координаты q^{1a} находится одна молекула a -сорта, а остальные частицы распределены так, что в каждой ячейке v_a и v_b , при всех возможных разбиениях объема системы V , можно встретить не больше одной частицы соответственно a -и b -сорта. То же относится и к определению функции F_{1b_1} .

Для одинарной и двойной функций определяющие уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{1a_1}(q^{1a})}{\partial q^{1a\alpha}} + \frac{1}{\Theta} \int \sum_{\substack{i=a,b \\ V-v_{1a}}} \frac{\partial \phi(|q^{1a} - q^i|)}{\partial q^{1a\alpha}} F_{1i_1'}(q^{1a}, q^i) dq^i = 0 \quad (6) \\ \frac{\partial F_{ab}(q^{1a}, q^{1b})}{\partial q^{1a\alpha}} + \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \phi_{ab}}{\partial q^{1a\alpha}} F_{ab} + \\ + \frac{1}{\Theta} \int \sum_{\substack{i=a,b \\ V-v_{1a}}} \frac{\partial \phi_{ai}}{\partial q^{1a\alpha}} F_{1i_2''}(q^{1a}, q^{1b}, q^{2i}) dq^{2i} + \\ + \frac{v_i - v_{i0}}{\Theta} \int \sum_{\substack{i,j=a,b \\ V-v_{1a}}} \frac{\partial \phi_{ai}}{\partial q^{1a\alpha}} \overline{F_{ij}''}(q^{1a}, q^{1b}, q^{2i}) dq^{2i} = 0 \quad (7) \end{aligned}$$

Указанные результаты получены в главах I и II диссертации.

В главе III полученные теоретические результаты применяются к бесконечно разбавленным растворам жидкостей в сжатых газах.

Изотермы растворимости жидкостей в сжатых газах обладают в области высоких давлений рядом специфических свойств. Существенным из них является наличие минимума на кривой молярная доля растворенного вещества—давление.

Термодинамическим путем не удастся отыскать способы количественно предсказывать растворимость веществ в сжатых газах.

Для растворов, характеризующихся указанными изотермами, справедливо неравенство.

$$\left(\frac{\partial v_b}{\partial p_b} \right)_{p_a, V, T} < 0 \quad (10)$$

(v_b относится к молекулам растворенного вещества, v_a — к молекулам газа — растворителя).

При сравнительно малых давлениях $v_b < v_a$ и с ростом давления (объем всей системы полагается постоянным) объемы v_a и v_b сближаются. Характер изменения v_a и v_b и является определяющим для растворимости жидкости в сжатом газе. В равновесном состоянии v_a и v_b находятся в таком отношении, при котором конфигурационный интеграл имеет экстремальное значение. (В первом приближении учитываются лишь одинарные функции распределения).

В главе III получено аналитическое выражение для кривой молярная доля растворенного вещества—давление. Для нисходящей ветви этой кривой

$$N_2 = 1 - \frac{n_1}{a - 3^{1/3} b^2 n_1^{1/3} + 3^{2/3} b n_1^{2/3}}, \quad (9)$$

N_2 — молярная доля растворенного вещества, n_1 — число молекул газа — растворителя, a и b постоянные величины при постоянных объеме и температуре. Уравнение (9) получено в предположении постоянного значения летучести конденсированной фазы. Истинное значение молярной доли равно

$$N_{2 \text{ ист}} = \frac{f}{f_0} N_2, \quad (10)$$

где f_0 — летучесть жидкости при давлении насыщенного пара, f — летучесть при давлении P .

Уравнение (9) проверено по экспериментальным данным для растворимости ряда жидкостей в сжатых газах и дало хо-

рошее совпадение с опытом (бензол в азоте, вода в азоте, водороде и углекислом газе).

При рассмотрении состояния газовой смеси при высоких давлениях выявляются косвенные методы исследования различных свойств молекул. Для случая растворимости одного и того же полярного вещества в различных неполярных газах коэффициент Генри должен для каждой смеси целиком определяться в зависимости от свойств газа-растворителя: его молекулярной поляризации и молекулярного объема. При всех температурах и давлениях должна быть соблюдена линейная зависимость между величиной $\ln f_1^0 / K_2$ и величиной $p^0 / RT (p^0 + v_1^0)$ (f_1^0 и K_2 — соответственно летучесть чистого растворителя и коэффициент Генри для растворенного вещества, p^0 — молекулярная поляризация неполярного газа, v_1^0 — молекулярный объем сжатого газа). Указанная зависимость действительно имеет место.

Однако выявляются и характерные расхождения. Поскольку коэффициент пропорциональности между приведенными величинами должен зависеть от дипольного момента и радиуса сферы принятой модели дипольной молекулы, то указанная линейная зависимость должна быть одна и та же для всех смесей с одним и тем же полярным веществом. Тем не менее это не имеет места. Коэффициент пропорциональности принимает различные значения. Очевидно ошибочно считать, что часть парциального молярного объема полярного вещества, вызванного наличием в растворе диполей, не зависит явно от молекулярного объема растворителя. Напротив, учет зависимости парциальных молярных объемов для молекул двойной системы приводит к устранению имеющихся расхождений термодинамических расчетов с опытными данными.

Глава IV посвящена рассмотрению общей диаграммы фазовых равновесных состояний и, в частности, в системах газ—газ. Намечена возможность использования введенных в работе частичных функций распределения и составленных для них уравнений в целях исследования расслоения гомогенной газовой фазы.